

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-054427**

(43)Date of publication of application : **20.02.2002**

(51)Int.Cl.

F01N 3/08  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
C01B 3/32  
C01B 3/48  
F01N 3/24  
F02M 27/02

(21)Application number : **2000-243872**

(71)Applicant : **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(22)Date of filing : **11.08.2000**

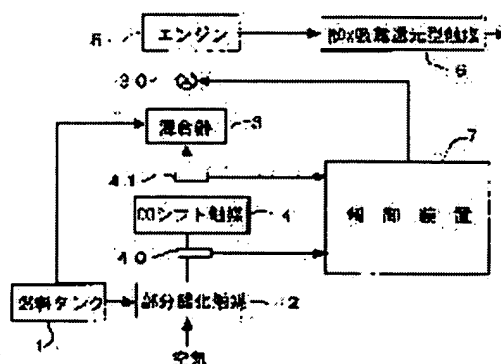
(72)Inventor : **KAYAMA TOMOYUKI  
KIZAKI YOSHIMI  
YOKOTA KOJI**

## (54) REFORMED GAS ADDITION CONTROL DEVICE, AND METHOD OF CONTROLLING ADDITION OF REFORMED GAS

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To precisely estimate CO/H<sub>2</sub> concentration ratio in reformed gas by precisely estimating degree of deterioration of reforming catalyst, and to further improve fuel consumption and NOX purifying ability by adding the reformed gas to fuel or exhaust gas.

**SOLUTION:** CO and H<sub>2</sub>O in additive gas are reformed to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by watery gas shift reaction by a CO shift catalyst 4, the reformed gas is added to at least either of exhaust gas of an internal combustion engine and fuel of the internal combustion



engine, and additive quantity of the reformed gas is controlled based on the CO/H<sub>2</sub> concentration ratio in the reformed gas estimated based on oxygen storage capability (OSC) of the CO shift catalyst 4. Since an extremely high correlation exists between OSC of the CO shift catalyst 4 and watery gas shift reaction activity, the CO/H<sub>2</sub> concentration ratio in the reformed gas can be estimated at high precision by detecting the OSC.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It comes to support noble metals to the support which has oxygen occlusion ability, and they are CO in addition gas, and H<sub>2</sub>O by the water gas shift reaction. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> CO shift catalyst which is reformed and is used as reformed gas, An OSC detection means to detect the oxygen occlusion ability of this CO shift catalyst, and a reformed gas addition means to add this reformed gas from this CO shift catalyst at least to one side of the fuel for an internal combustion engine's exhaust gas and this internal combustion engine, Have the catalyst for emission gas purification arranged on this internal combustion engine's emission way, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in this reformed gas is presumed from the oxygen occlusion ability of this CO shift catalyst detected with this OSC detection means. The reformed gas addition control unit characterized by controlling the addition of this reformed gas by this reformed gas addition means by this CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration at least.

[Claim 2] The reformed gas addition control unit according to claim 1 characterized by including the partial oxidation catalyst which oxidizes a hydrocarbon partially and generates said addition gas.

[Claim 3] The reformed gas addition control unit according to claim 1 characterized by including the reforming catalyst which generates said addition gas which contains CO and H<sub>2</sub> from a hydrocarbon by the steam-reforming reaction.

[Claim 4] The reformed gas addition control unit according to claim 1 characterized by containing CeO<sub>2</sub> in the support of said CO shift catalyst.

[Claim 5] They are CO in addition gas, and H<sub>2</sub>O by the water gas shift reaction by CO shift catalyst which comes to support noble metals to the support which has oxygen occlusion ability. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> CO shift stroke which is reformed and is used as reformed gas, The reformed gas addition stroke which adds this reformed gas from this CO shift catalyst at least to one side of the fuel for an internal combustion engine's exhaust gas and this internal combustion engine, The CO/H<sub>2</sub> ratio-of-concentration presumption stroke which detects the oxygen occlusion ability of this CO shift catalyst, and presumes the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in this reformed gas from this oxygen occlusion ability, The reformed gas addition control approach characterized by controlling the addition of this reformed gas in this reformed gas addition stroke by this CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration at least.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the reformed gas addition control unit and the reformed gas addition control approach of controlling the addition of the reformed gas added in the fuel which burns with an internal combustion engine, or the exhaust gas from an internal combustion engine.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the purpose of reduction of the amount of carbon dioxides by which an earth resource is saved and discharged, reduction of fuel consumption is strongly called for in an internal combustion engine like an automobile engine.

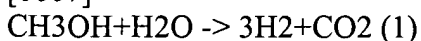
[0003] For example, a steam-reforming reaction generates CO and H<sub>2</sub> from alcoholic system fuels, such as a methanol, and there is the approach of supplying it to an internal combustion engine with a fuel. Since CO and H<sub>2</sub> burn efficiently also under the ambient atmosphere where an air-fuel ratio (A/F) is big, in order that its ignitionability may improve and they may also light a fuel easily by this, the lean combustion of a big air-fuel ratio of them becomes possible. Therefore, according to such an approach, fuel consumption can be reduced.

[0004] Moreover, to JP,53-109234,A, the addition gas of an alcoholic system is added from the combustor which burns a hydrocarbon system fuel to exhaust gas, the reformed gas which generates CO and H<sub>2</sub> from the mixture by the steam-reforming reaction is generated, and the method of returning the reformed gas to a combustor and burning it is indicated, for example. According to such an approach, since energy is collected from exhaust gas, fuel consumption improves sharply. Moreover, as described above, CO and H<sub>2</sub> which are contained are suitable for lean combustion, and it becomes possible to reduce fuel consumption further by lean combustion.

[0005] And at recent years, it is NO<sub>x</sub> in exhaust gas. Efficient NO<sub>x</sub> in which reduction purification is possible The catalyst of an occlusion reduction type is developed, and it sets in an oxygen rich ambient atmosphere, and is NO<sub>x</sub>. NO<sub>x</sub> by which occlusion was carried out by carrying out occlusion to a catalyst and considering as reducing atmosphere in pulse The system which carries out reduction purification is put in practical use. CO and H<sub>2</sub> will be NO<sub>x</sub> if the reformed gas described above when considering as a fuel rich ambient atmosphere in such a system since reduction activity was high is supplied. It becomes possible to carry out reduction purification much more efficiently.

[0006] In order to carry out reforming processing of the hydrocarbons, such as a methanol and a gasoline, and to generate H<sub>2</sub>, the steam-reforming reaction as shown in (1) type is used.

[0007]



And the steam-reforming catalyst which supported noble metals, such as Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, and Ag, is used for porosity oxide support which combined one kind, such as aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, or two kinds or more with this steam-reforming reaction, such as mixture and a compound. At this steam-reforming catalyst, it is the basic hydroxyl group of support. It is thought that H<sub>2</sub>O is activated and HC is activated with noble metals, and a steam-reforming reaction

advances smoothly.

[0008] In this steam-reforming reaction, as a by-product, CO was contained about 20% and uses these CO and H<sub>2</sub> by the above-mentioned conventional approach.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in a reforming catalyst, degradation arises inevitably by the passage of time. Therefore, since the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in the reformed gas generated by the reforming catalyst passes and it changes with times, in order to be stabilized and to perform the above-mentioned control, it is necessary to change the addition to the inside of the fuel of reformed gas, or exhaust gas according to the degradation degree of a reforming catalyst.

[0010] however, the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration beforehand measured since the sensor which can detect correctly the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas now was not developed -- using -- an addition -- not determining -- it will not obtain but will become the control which is not \*\*\*\* actually. Therefore, the above-mentioned desirable control approach cannot be put in practical use, but they are the improvement in fuel consumption, or NO<sub>x</sub>. There was a limitation in improvement in decontamination capacity.

[0011] This invention is fuel consumption and NO<sub>x</sub> by it being made in view of such a situation, presuming the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas with a sufficient precision by presuming the degradation degree of a reforming catalyst with a sufficient precision, and adding the reformed gas to a fuel or exhaust gas. It aims at raising decontamination capacity further.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Invention-in-this-application persons found out that a very high correlation was between OSC and water gas shift reaction activity, as a result of investigating wholeheartedly the water gas shift reaction activity by the catalyst which supported noble metals to the support which has oxygen occlusion ability (henceforth OSC). and OSC of this catalyst -- precision -- detecting OSC, since detecting highly is possible -- coming out -- the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in gas -- precision -- a header and this invention are completed for what can be presumed highly.

[0013] Namely, the description of the reformed gas addition control unit of this invention which solves the above-mentioned technical problem It comes to support noble metals to the support which has oxygen occlusion ability, and they are CO in addition gas, and H<sub>2</sub>O by the water gas shift reaction. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> CO shift catalyst which is reformed and is used as reformed gas, An OSC detection means to detect the oxygen occlusion ability of CO shift catalyst, and a reformed gas addition means to add the reformed gas from CO shift catalyst to either [ at least ] an internal combustion engine's exhaust gas or the fuel for an internal combustion engine, Have the catalyst for emission gas purification arranged on an internal combustion engine's emission way, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas is presumed from the oxygen occlusion ability of CO shift catalyst detected with the OSC detection means. It is in controlling the addition of the reformed gas by the reformed gas addition means by the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration at least.

[0014] Moreover, the description of the reformed gas addition control approach of this invention which solves the above-mentioned technical problem They are CO in addition gas, and H<sub>2</sub>O by the water gas shift reaction by CO shift catalyst which comes to support noble metals to the support which has oxygen occlusion ability. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> CO shift stroke which is reformed and is used as reformed gas, The reformed gas addition stroke which adds the reformed gas from CO shift catalyst to either [ at least ] an internal combustion engine's exhaust gas or the fuel for an internal combustion engine, It is in controlling the addition of the reformed gas in a reformed gas addition stroke by the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration presumed to be the CO/H<sub>2</sub> ratio-of-concentration presumption stroke which detects the oxygen occlusion ability of CO shift catalyst, and presumes the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas from oxygen occlusion ability at least.

[0015]

[Embodiment of the Invention] CO shift catalyst which makes the description of this invention is CO in fuel gas, and H<sub>2</sub>O by the water gas shift reaction shown in (2) types. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> It is the catalyst to reform and the catalyst which supported noble metals is used for the support which has OSC.

[0016]

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  (2)

As support which has OSC, transition-metals oxides, such as rare earth metal oxides, such as  $\text{CeO}_2$  and  $\text{PrO}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{Mn}_2\text{O}_5$ , etc. can be used. It is desirable that OSC uses the  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  solid solution desirable [ high / 2 ] and stabilizing by  $\text{ZrO}_2$  especially especially.

[0017] Even if an oxygen defect exists during a crystal, since it is extremely stable, this  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  solid solution is excellent in OSC. As for this viewpoint to the  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  solid solution, it is desirable for whenever [ dissolution ] to be high, and its thing of the range whose specific surface area is 30-50 $\text{m}^2/\text{g}$  is desirable. Since the crystal structure will become easy to break if whenever [ dissolution ] becomes low,  $\text{ZrO}_2$  of isolation comes to exist, if specific surface area becomes larger than 50 $\text{m}^2/\text{g}$ , and an oxygen defect exists, it is not desirable. Moreover, since the support effectiveness of noble metals will fall if specific surface area is smaller than 30 $\text{m}^2/\text{g}$ , OSC becomes low.

[0018] Moreover, as for the  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  solid solution, it is desirable that mole-ratio  $\text{Ce}/\text{Zr}$  considers as the presentation of the near about by 1/1 since OSC serves as max. In addition, as for the minimum of mole-ratio  $\text{Ce}/\text{Zr}$ , it is desirable to carry out to about 3/7. OSC will become low if there are few  $\text{CeO}_2$  components than this.

[0019] Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag, etc. are used, and the noble metals supported by the oxide which has the above-mentioned OSC are the amount of support. 0.008 - 4.0% of the weight of the range is desirable.

[0020] In this CO shift catalyst, a very high correlation is between that OSC and water gas shift reaction activity, and it became clear that water gas shift reaction activity is so high that OSC is high. Therefore,  $\text{H}_2$  concentration in reformed gas can be raised because OSC uses high CO shift catalyst, and the combustion efficiency under lean combustion is  $\text{NO}_x$  well. Many  $\text{H}_2$  also with high reduction activity is generable.

[0021] However, also with CO shift catalyst which has OSC, degradation by the passage of time will not be avoided, but the  $\text{CO}/\text{H}_2$  ratio of concentration in reformed gas will become large by degradation. So, by this invention, it used that a very high correlation was between OSC of CO shift catalyst, and water gas shift reaction activity, and the  $\text{CO}/\text{H}_2$  ratio of concentration is presumed by detecting OSC of CO shift catalyst. The degradation degree of CO shift catalyst to be used is specifically changed, each OSC and CO conversion rate are measured beforehand, and a calibration curve or relational expression is created. And the  $\text{CO}/\text{H}_2$  ratio of concentration in the reformed gas processed by CO water gas shift reaction can be presumed almost correctly by detecting OSC of actual CO shift catalyst and searching for the CO conversion rate corresponding to the OSC from a calibration curve or relational expression.

[0022] And if the amount of HC and CO required in order to change the  $\text{CO}/\text{H}_2$  ratio of concentration and to obtain fixed torque and an engine speed about internal combustion engines, such as an engine which applies this invention, and the amounts of  $\text{H}_2$  mixed gas are beforehand collected as map data, since the fuel amount of supply and a reformed gas addition can be determined according to the  $\text{CO}/\text{H}_2$  presumed ratio of concentration, it is stabilized and lean combustion can be performed, fuel consumption improves.

[0023] When burning the reforming fuel which added reformed gas to the fuel with an internal combustion engine, or when burning the reforming fuel which added reformed gas to exhaust gas and mixed the exhaust gas to the fuel, according to the  $\text{CO}/\text{H}_2$  presumed ratio of concentration, the addition of reformed gas is controlled at least.  $\text{H}_2$  amount in a reforming fuel can be set almost constant by this, and stable lean combustion can be performed. Of course, it is more desirable to also control the amount of supply of a fuel or exhaust gas to coincidence. If it does in this way, high control of precision can be performed more.

[0024] Moreover, when purifying the reforming exhaust gas which added reformed gas to exhaust gas with the catalyst for emission gas purification, the addition of reformed gas is controlled according to the  $\text{CO}/\text{H}_2$  presumed ratio of concentration.  $\text{NO}_x$  which could stabilize the reducing atmosphere of reforming exhaust gas and was stabilized by this The purification engine performance is discovered.

[0025] An OSC detection means can be made into a measurement means to come out with the oxygen density in the entering gas of CO shift catalyst, and to measure the oxygen density in gas. That is, it can

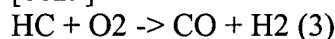
come out with the oxygen density in entering gas, and OSC of CO shift catalyst can be detected from the difference of the oxygen density in gas. And since the oxygen density in gas can be correctly measured using an oxygen sensor, it can also detect OSC correctly.

[0026] The addition gas said to this invention means the entering gas which flows into CO shift catalyst. Detection of OSC becomes difficult when O<sub>2</sub> is not contained in this addition gas. Then, O<sub>2</sub> of the specified quantity is beforehand added into reformed gas, and OSC can be detected by measuring O<sub>2</sub> concentration before and behind CO shift catalyst. Moreover, O<sub>2</sub> may be added in addition gas just before CO shift catalyst. In addition, detection of OSC can also be performed during operation and you may carry out after operation termination.

[0027] Since it is endothermic reaction, this water gas shift reaction is heating. It is desirable to carry out in the temperature region of 200 to 300 degree C. While labile increases by this and being able to shorten reaction time, the temperature fall of reformed gas can be prevented. If reaction temperature becomes higher than 300 degrees C, since methanation is promoted or a reverse water gas shift reaction occurs, it is not desirable.

[0028] The gas which contains CO at least is used as addition gas supplied to CO shift catalyst. This addition gas is generable by using the partial oxidation catalyst which oxidizes HC partially for example, by (3) types.

[0029]



the addition gas which according to the partial oxidation catalyst generates H<sub>2</sub> to generate in order that most may react with O<sub>2</sub> -- almost -- 100% may regard it as CO. Therefore, since many COs can be supplied to CO shift catalyst and many H<sub>2</sub> can be generated, they are the improvement in fuel consumption, and NO<sub>x</sub>. It is effective for especially the improvement in decontamination capacity.

[0030] As HC supplied, alcohol, such as a gasoline which is a fuel or gas oil, and a methanol, or exhaust gas can be used.

[0031] It is desirable to use the catalyst with which Fe, nickel, Co, Rh, etc. were supported for porosity oxide support which combined one kind, such as aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, or two kinds or more as a partial oxidation catalyst, such as mixture and a compound. The amounts of support, such as Fe, nickel, Co, and Rh, receive support. 0.008 - 20 % of the weight is desirable.

[0032] Moreover, addition gas is also generable with the steam-reforming catalyst which performs the steam-reforming reaction shown in (1) type. As HC supplied, alcohol, such as a gasoline which is a fuel or gas oil, and a methanol, or exhaust gas can be used.

[0033] As this steam-reforming catalyst, the catalyst which supported noble metals, such as Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, and Ag, can be used for porosity oxide support which combined one kind, such as aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, or two kinds or more, such as mixture and a compound. At this steam-reforming catalyst, it is the basic hydroxyl group of support. It is thought that H<sub>2</sub>O is activated and HC is activated with noble metals, and a steam-reforming reaction advances smoothly. In addition, especially the amount of support of noble metals is although it is not restricted. 0.008 - 4.0% of the weight of the range is desirable.

[0034] The reformed gas from CO shift catalyst is added with a reformed gas addition means by either [ at least ] an internal combustion engine's exhaust gas or the fuel for an internal combustion engine. A well-known gas addition means can be used as a reformed gas addition means.

[0035] The exhaust gas which contains reformed gas when it adds to an internal combustion engine's exhaust gas is an NO<sub>x</sub> occlusion reduction type catalyst or NO<sub>x</sub> as it is. A selection reduction type catalyst can be supplied. Thereby, exhaust gas serves as reducing atmosphere and is NO<sub>x</sub> in exhaust gas. NO<sub>x</sub> An occlusion reduction type catalyst or NO<sub>x</sub> Reduction purification is carried out in a selection reduction type catalyst by H<sub>2</sub> that in exhaust gas mainly contained. [ many ]

[0036] NO<sub>x</sub> as an occlusion reduction type catalyst -- for example -- To support which combined one kind, such as aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, or two kinds or more, such as mixture and a compound NO<sub>x</sub> chosen from rare earth elements, such as alkali metal, such

as alkaline earth metal, such as calcium, Ba, Mg, and Sr, and K, Cs, or Sc, Y, Pr, occlusion material, The catalyst which supported noble metals, such as Pt, Rh, and Pd, is illustrated, and it is NO<sub>x</sub> in an oxygen rich ambient atmosphere. NO<sub>x</sub> by which carried out occlusion and occlusion was carried out by oxygen lean atmosphere What carries out reduction purification is used. In addition, it is desirable that it is especially a hydrogen-selective high catalyst, and it is desirable to use Pd for the noble metals supported from this semantics.

[0037] moreover, NO<sub>x</sub> as a selection reduction type catalyst -- for example -- the catalyst which supported noble metals, such as Pt, Rh, and Pd, to support which combined one kind, such as aluminum 2O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>, or two kinds or more, such as mixture and a compound, illustrates -- having -- reducing atmosphere -- NO<sub>x</sub> What carries out reduction purification is used. In addition, it is desirable that it is especially a hydrogen-selective high catalyst, and it is desirable to use Pd for the noble metals supported from this semantics.

[0038] Moreover, it is also desirable to return an internal combustion engine the exhaust gas with which reformed gas was added, and to burn it again. If it does in this way, since energy is collected from exhaust gas, fuel consumption will improve sharply. Moreover, since H<sub>2</sub> that in reformed gas contained is suitable for lean combustion, it becomes possible [ reducing fuel consumption further by lean combustion ]. [ many ]

[0039] And when reformed gas is added to the fuel for an internal combustion engine, the fuel containing reformed gas burns with an internal combustion engine. Since H<sub>2</sub> those in reformed gas contained also in this case is suitable for lean combustion, it becomes possible [ reducing fuel consumption further by lean combustion ]. [ many ]

[0040]

[Example] (Example 1) The block diagram of the reformed gas addition control device of this example is shown in drawing 1 . A gasoline is stored in a fuel tank 1 and a gasoline is supplied to the partial oxidation catalyst 2 and a mixer 3.

[0041] nickel to the partial oxidation catalyst 2 and aluminum 2O<sub>3</sub> Co 0.5% of the weight 0.5 % of the weight and Rh It is supported 2.0% of the weight, and is constituted. Air is supplied to this partial oxidation catalyst 2 from air supply equipment 20, partial oxidation of the gasoline is carried out on the partial oxidation catalyst 2, and CO and H<sub>2</sub> generate it. However, as for H<sub>2</sub>, most oxidizes. Since it is set to H<sub>2</sub>O, for a product, most is CO. It is H<sub>2</sub>O and the addition gas flows into CO shift catalyst 4.

[0042] And H<sub>2</sub> generates, and the water gas shift reaction in CO shift catalyst 4 is mixed with the gasoline supplied from a fuel tank 1 with a mixer 3, and from the fuel control valve 30, the reformed gas containing these H<sub>2</sub> is injected by the engine 5, and burns by it. And a combustion gas is NO<sub>x</sub>. It is purified with the occlusion reduction type catalyst 6, and the exhaust gas used as clarification is discharged.

[0043] Mole-ratio Ce/Zr makes support 1/1 of the CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid solutions, and Pt CO shift catalyst 4 to this support It is supported 2.0% of the weight, and is constituted. Moreover, in the usual operation mode, when degradation does not progress but it has high OSC, the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in the reformed gas which flows out of CO shift catalyst 4 CO shift catalyst 4 The amount is decided to become 0.1 or less.

[0044] As for this CO shift catalyst 4, the relation between OSC and the rate of CO purification is measured beforehand. That is, the durability test was carried out to CO shift catalyst 4 on condition that versatility, and OSC and the CO conversion rate were measured using two or more CO shift catalysts 4 from which a degradation degree differs, respectively.

[0045] Measurement of OSC fills up a quartz coil with a catalyst, and is an infrared image furnace. Measurement at 300 degrees C was performed. Specifically, it is a part for 1%CO+N<sub>2</sub> gas 30L/to a test piece (phi30x50). The amount of 0.4%O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas 30L/is made to circulate by turns at intervals of dozens of seconds - several minutes (mainly 5 minutes). The quadrupole mold mass spectrometer analyzed catalyst appearance gas, and the amount of oxygen by which occlusion was carried out to the catalyst was computed from the time lag when switching gas to CO+N<sub>2</sub> gas from O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas by the two-cycle eye in each temperature.



[0046] Moreover, a CO conversion rate is 1% and H<sub>2</sub>O about CO. The model gas which consists of the hidden remainder N<sub>2</sub> 4% is used, and it is entering gas temperature. 400 degrees C, space velocity It came out on condition that 85000hr<sup>-1</sup>, CO concentration in gas was measured, and the CO conversion rate (x) was measured from the degree type.

[0047] The relation of the OSC and the CO conversion rate by which  $\text{CO conversion rate (x)} = 100 \times (\text{entering gas CO concentration} - \text{appearance gas CO concentration}) / \text{entering gas CO density}$  measurement was carried out is shown in drawing 2. Drawing 2 shows that a high correlation exists between OSC and a CO conversion rate, and it turns out that OSC is fluctuated in proportion to  $1/(1-x)$  (x: CO conversion rate).

[0048] That is, if OSC turns out that this CO shift catalyst 4 will be in what kind of degradation condition, a CO conversion rate can be computed in a high precision, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration contained in the reformed gas from CO shift catalyst 4 can be presumed in a high precision.

[0049] So, in the upstream and the downstream of CO shift catalyst 4, O<sub>2</sub> sensors 40 and 41 are formed, respectively, and O<sub>2</sub> concentration in the addition gas which flows into CO shift catalyst 4, and the reformed gas which flows out of CO shift catalyst 4 is detected.

[0050] The detection value of O<sub>2</sub> sensors 40 and 41 is inputted into a control unit 7, and computes OSC of CO shift catalyst 4 from the detection value of O<sub>2</sub> sensors 40 and 41 in a control unit 7. These O<sub>2</sub> is supplied from air supply equipment 20. And based on drawing 2, the CO conversion rate by the water gas shift reaction is computed from the calculation value of OSC, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in the reformed gas which flows out of CO shift catalyst 4 is presumed.

[0051] The amounts of HC and the amounts of reformed gas required in order to change the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration and to, obtain fixed torque and an engine speed about an engine 5 on the other hand are beforehand collected as map data. Therefore, according to the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration, the fuel oil consumption from a mixer 3 to an engine 5 can be determined.

[0052] And a control unit 7 controls the amount of the reforming fuel injected from the fuel control valve 30 with reference to map data from the estimate of the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in the reformed gas which flows out of CO shift catalyst 4. This control device 7 consists of digital circuits equipped with a microcomputer, memory, a store, etc.

[0053] For example, in the first stage, CO shift catalyst 4 shows high activity, and is small. [ of the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas ] However, if activity falls gradually by degradation, the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration will become large gradually. Therefore, when the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration exceeds a predetermined value, a control device 7 controls the amount of the reforming fuel injected from the fuel control valve 30 with reference to map data. By this, it is stabilized, lean combustion can be performed and fuel consumption improves.

[0054] In addition, since degradation of CO shift catalyst 4 advances gradually, it is enough, if it totals several times and the data of the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration which computes OSC by a unit of 1 time at the time of operation of the engine 5 at each time, and is presumed are judged by the average.

[0055] That is, since the ambient atmosphere of the gaseous mixture which is not concerned with the degradation condition of CO shift catalyst 4, but is supplied to an engine 5 can be made into fixed fuel lean atmosphere according to the reformed gas addition control device of this example, fuel consumption improves.

[0056] (Example 2) The block diagram of the reformed gas addition control device of this example is shown in drawing 3. In this reformed gas addition control device, the part and air of exhaust gas from an engine 5 are supplied to CO shift catalyst 4 through mixed equipment 42. And for the reformed gas from CO shift catalyst 4, it is mixed with the gasoline supplied from a fuel tank 1 with a mixer 3, and is injected by the engine 5, and the exhaust gas from an engine 5 is NO<sub>x</sub>. It is purified and discharged with the occlusion reduction type catalyst 6.

[0057] In the upstream and the downstream of CO shift catalyst 4, O<sub>2</sub> sensors 40 and 41 are formed, respectively, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas is presumed from OSC like an example 1. Then, a control unit 7 presumes degradation extent of CO shift catalyst 4 from the estimate,

and controls the amount of the reforming fuel injected from the fuel control valve 30 with reference to map data from the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration.

[0058] For example, in the first stage, CO shift catalyst 4 shows high activity, and is small. [ of the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas ] However, if activity falls gradually by degradation, the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration will become large gradually. Therefore, when the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration exceeds a predetermined value, a control device 7 controls the amount of the reforming fuel injected from the fuel control valve 30 with reference to map data. By this, it is stabilized, lean combustion can be performed and fuel consumption improves.

[0059] Therefore, also in this example, since the ambient atmosphere of the gaseous mixture supplied to an engine 5 as well as an example 1 can be made into fixed fuel lean atmosphere, fuel consumption improves. Moreover, since energy is collected from exhaust gas, fuel consumption improves further from an example 1.

[0060] (Example 3) The block diagram of the reformed gas addition control device of this example is shown in drawing 4 . In this reformed gas addition control unit, some gasolines are supplied to the partial oxidation catalyst 2 from the fuel tank 1. And the addition gas by which reforming was carried out with the partial oxidation catalyst 2 flows into CO shift catalyst 4, and it is CO at CO shift catalyst 4. H<sub>2</sub> generates by the water gas shift reaction from H<sub>2</sub>O. The reformed gas containing these H<sub>2</sub> is mixed from an engine 5 to exhaust gas through a control valve 43, exhaust gas serves as reducing atmosphere, and it is NO<sub>x</sub>. It flows into the occlusion reduction type catalyst 6.

[0061] NO<sub>x</sub> Since it is an oxygen rich ambient atmosphere, the exhaust gas with which the occlusion reduction type catalyst 6 and aluminum 2O<sub>3</sub> come to support Ba and Pt, and reformed gas is not mixed is NO<sub>x</sub> in exhaust gas. NO<sub>x</sub> Occlusion is carried out to the occlusion reduction type catalyst 6. And NO<sub>x</sub> by which occlusion was carried out when reformed gas was mixed in pulse and it became reducing atmosphere Reduction purification is efficiently carried out by H<sub>2</sub> in reformed gas, and pure exhaust gas is discharged.

[0062] In the upstream and the downstream of CO shift catalyst 4, O<sub>2</sub> sensors 40 and 41 are formed, respectively, and the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas is presumed from OSC like an example 1. Then, a control unit 7 presumes degradation extent of CO shift catalyst 4 from the estimate, and is controlling the amount of reformed gas added by exhaust gas by controlling a control valve 43.

[0063] For example, in the first stage, CO shift catalyst 4 shows high activity, and is small. [ of the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration in reformed gas ] However, if activity falls gradually by degradation, the CO/H<sub>2</sub> ratio of concentration will become large gradually. Therefore, it is NO<sub>x</sub> by a control unit 7 determining the addition of reformed gas with reference to a map, when the CO/H<sub>2</sub> presumed ratio of concentration exceeds a predetermined value, and controlling a control valve 43, and controlling the addition of reformed gas. The ambient atmosphere of the exhaust gas which flows into the occlusion reduction type catalyst 6 is adjusted.

[0064] That is, according to the reformed gas addition control unit of this example, it is NO<sub>x</sub>. Since it can consider as the reducing atmosphere which was not concerned with the degradation condition of CO shift catalyst 4, but was stabilized when making intermittently into reducing atmosphere the exhaust gas which flows into the occlusion reduction type catalyst 6, it is NO<sub>x</sub>. The purification engine performance improves. And it is NO<sub>x</sub> even if it is under a lean combustion condition. Since it can purify efficiently, there are improvement in fuel consumption, and NO<sub>x</sub>. Purification can be reconciled.

[0065]

[Effect of the Invention] That is, since stable lean combustion can be performed, while fuel consumption improves according to the reformed gas addition control unit of this invention, and the reformed gas addition control approach, it is NO<sub>x</sub> under lean combustion conditions. The purification engine performance improves.

---

[Translation done.]

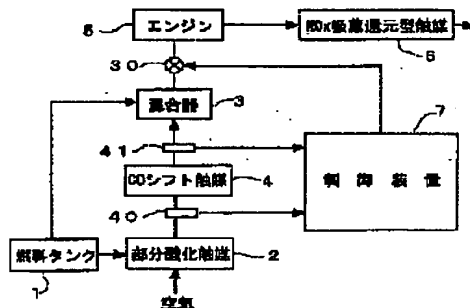
(43) Date of publication of application: **20.02.02**

**F01N 3/08**  
**B01D 53/86**  
**B01D 53/94**  
**C01B 3/32**  
**C01B 3/48**  
**F01N 3/24**  
**F02M 27/02**

(72) Inventor: **KAYAMA TOMOYUKI**  
**KIZAKI YOSHIMI**  
**YOKOTA KOJI**

**COPYRIGHT: (C)2002,JPO**

**SOLUTION:** CO and H<sub>2</sub>O in additive gas are reformed to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by watery gas shift reaction by a CO shift catalyst 4, the reformed gas is added to at least either of exhaust gas of an internal combustion engine and fuel of the internal combustion engine, and additive quantity of the reformed gas is controlled based on the CO/H<sub>2</sub> concentration ratio in the reformed gas estimated based on oxygen storage capability (OSC) of the CO shift catalyst 4. Since an extremely high correlation exists between OSC of the CO shift catalyst 4 and watery gas shift reaction activity, the CO/H<sub>2</sub> concentration ratio in the reformed gas can be estimated at high precision by detecting the OSC.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-54427

(P2002-54427A)

(43)公開日 平成14年2月20日(2002.2.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	G 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	C 0 1 B 3/32	A 4 D 0 4 8
	53/94		4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/32		F 0 1 N 3/24	R
	3/48	F 0 2 M 27/02	N
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-243872(P2000-243872)

(22)出願日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 香山 智之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 木崎 好美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

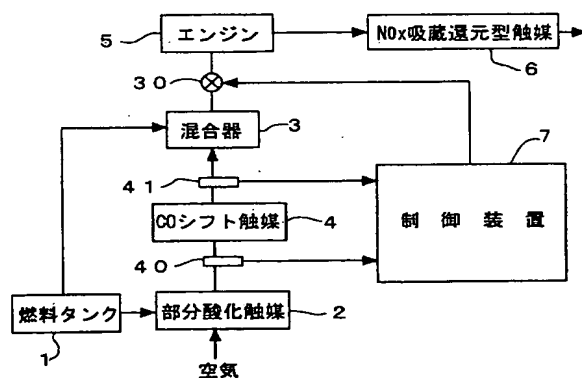
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質ガス添加制御装置及び改質ガス添加制御方法

(57)【要約】

【課題】改質触媒の劣化度合いを精度よく推定することで改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比を精度よく推定し、その改質ガスを燃料又は排ガスに添加することで燃費とNO<sub>x</sub>浄化能をさらに向上させる。

【解決手段】COシフト触媒4による水性ガスシフト反応によって添加ガス中のCOとH<sub>2</sub>OをH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に改質し、その改質ガスを内燃機関の排ガス及び内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加し、COシフト触媒4の酸素吸蔵能(OSC)から推定された改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比によって改質ガスの添加量を制御する。COシフト触媒4のOSCと水性ガスシフト反応活性との間にきわめて高い相関関係があり、OSCを検出することにより改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比を精度高く推定することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持してなり水性ガスシフト反応によって添加ガス中のCOとH<sub>2</sub>OをH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に改質して改質ガスとするCOシフト触媒と、該COシフト触媒の酸素吸蔵能を検出するOSC検出手段と、該COシフト触媒からの該改質ガスを内燃機関の排ガス及び該内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加する改質ガス添加手段と、該内燃機関の排ガス流路に配置された排ガス浄化用触媒とを備え、

該OSC検出手段で検出された該COシフト触媒の酸素吸蔵能から該改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比を推定し、推定された該CO/H<sub>2</sub>濃度比によって少なくとも該改質ガス添加手段による該改質ガスの添加量を制御することを特徴とする改質ガス添加制御装置。

【請求項2】 炭化水素を部分的に酸化して前記添加ガスを生成する部分酸化触媒を含むことを特徴とする請求項1に記載の改質ガス添加制御装置。

【請求項3】 水蒸気改質反応によって炭化水素からCOとH<sub>2</sub>を含む前記添加ガスを生成する改質触媒を含むことを特徴とする請求項1に記載の改質ガス添加制御装置。

【請求項4】 前記COシフト触媒の担体にはCeO<sub>2</sub>が含まれることを特徴とする請求項1に記載の改質ガス添加制御装置。

【請求項5】 酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持してなりCOシフト触媒による水性ガスシフト反応によって添加ガス中のCOとH<sub>2</sub>OをH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に改質して改質ガスとするCOシフト行程と、

該COシフト触媒からの該改質ガスを内燃機関の排ガス及び該内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加する改質ガス添加行程と、

該COシフト触媒の酸素吸蔵能を検出し該酸素吸蔵能から該改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比を推定するCO/H<sub>2</sub>濃度比推定行程と、

推定された該CO/H<sub>2</sub>濃度比によって少なくとも該改質ガス添加行程における該改質ガスの添加量を制御することを特徴とする改質ガス添加制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関で燃焼される燃料中又は内燃機関からの排ガス中に添加される改質ガスの添加量を制御する改質ガス添加制御装置と改質ガス添加制御方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】地球資源の節約及び排出される二酸化炭素量の低減という目的から、自動車エンジンのような内燃機関においては燃費の低減が強く求められている。

【0003】例えばメタノールなどのアルコール系燃料から水蒸気改質反応によってCOとH<sub>2</sub>を生成し、それを燃料とともに内燃機関へ供給する方法がある。CO及びH<sub>2</sub>は空燃比(A/F)が大きな雰囲気下でも効率よく燃焼す

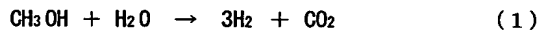
るので着火性が向上し、これによって燃料にも容易に着火するため、大きな空燃比の希薄燃焼が可能となる。したがって、このような方法によれば燃費を低減することができる。

【0004】また例えば特開昭53-109234号公報には、炭化水素系燃料を燃焼させる燃焼器からの排ガスにアルコール系の添加ガスを添加し、水蒸気改質反応によってその混合物からCOとH<sub>2</sub>を生成する改質ガスを生成し、その改質ガスを燃焼器へ戻して燃焼させる方法が開示されている。このような方法によれば、排ガスからエネルギーが回収されるため燃費が大幅に向上する。また改質ガス中に多く含まれるCO及びH<sub>2</sub>は上記したように希薄燃焼に適し、希薄燃焼によって燃費をさらに低減することが可能となる。

【0005】そして近年では、排ガス中のNO<sub>x</sub>を効率よく還元浄化可能なNO<sub>x</sub>吸蔵還元型の触媒が開発され、酸素リッチ雰囲気においてNO<sub>x</sub>を触媒に吸蔵させ、パルスの還元雰囲気とすることによって吸蔵されていたNO<sub>x</sub>を還元浄化するシステムが実用化されている。CO及びH<sub>2</sub>は還元活性が高いので、このようなシステムにおいて燃料リッチ雰囲気とする際に上記した改質ガスを供給すれば、NO<sub>x</sub>を一層効率よく還元浄化することが可能となる。

【0006】メタノール、ガソリンなどの炭化水素を改質処理してH<sub>2</sub>を発生させるには、(1)式に示すような水蒸気改質反応が利用されている。

## 【0007】



そしてこの水蒸気改質反応には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの一種類あるいは二種類以上を組み合わせた混合物や化合物などの多孔質酸化物担体に、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Agなどの貴金属を担持した水蒸気改質触媒が用いられている。この水蒸気改質触媒では、担体の塩基性水酸基によりH<sub>2</sub>Oが活性化され、かつ貴金属によりHCが活性化されると考えられており、水蒸気改質反応が円滑に進行する。

【0008】この水蒸気改質反応においては、副生成物としてCOが20%程度含まれ、上記した従来の方法ではこのCOとH<sub>2</sub>を利用している。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが改質触媒には、経時によって必然的に劣化が生じる。そのため改質触媒で生成された改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比が経時によって変化するので、上記した制御を安定して行うためには、改質ガスの燃料中又は排ガス中への添加量を改質触媒の劣化度合いに応じて変化させる必要がある。

【0010】しかしながら現在のところ、改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比を正確に検出できるセンサは開発されていないため、予め測定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比を用いて添加量を決定せざるを得ず、現実には則さない制御となってしまう

う。そのため上記した好ましい制御方法を実用化することができず、燃費の向上あるいは $\text{NO}_x$  浄化能の向上には限界があった。

【0011】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、改質触媒の劣化度合いを精度よく推定することで改質ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を精度よく推定し、その改質ガスを燃料又は排ガスに添加することで燃費と $\text{NO}_x$  浄化能をさらに向上させることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、酸素吸蔵能（以下、OSCという）を有する担体に貴金属を担持した触媒による水性ガスシフト反応活性を鋭意調査した結果、OSCと水性ガスシフト反応活性との間にきわめて高い相関関係があることを見出した。そしてこの触媒のOSCは精度高く検出することが可能であるので、OSCを検出することにより出ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を精度高く推定できることを見出し、本発明を完成したものである。

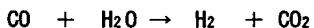
【0013】すなわち上記課題を解決する本発明の改質ガス添加制御装置の特徴は、酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持してなり水性ガスシフト反応によって添加ガス中の $\text{CO}$ と $\text{H}_2\text{O}$  を $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$  に改質して改質ガスとする $\text{CO}$ シフト触媒と、 $\text{CO}$ シフト触媒の酸素吸蔵能を検出するOSC検出手段と、 $\text{CO}$ シフト触媒からの改質ガスを内燃機関の排ガス及び内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加する改質ガス添加手段と、内燃機関の排ガス流路に配置された排ガス浄化用触媒とを備え、OSC検出手段で検出された $\text{CO}$ シフト触媒の酸素吸蔵能から改質ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を推定し、推定された $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比によって少なくとも改質ガス添加手段による改質ガスの添加量を制御することにある。

【0014】また上記課題を解決する本発明の改質ガス添加制御方法の特徴は、酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持してなる $\text{CO}$ シフト触媒による水性ガスシフト反応によって添加ガス中の $\text{CO}$ と $\text{H}_2\text{O}$  を $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$  に改質して改質ガスとする $\text{CO}$ シフト行程と、 $\text{CO}$ シフト触媒からの改質ガスを内燃機関の排ガス及び内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加する改質ガス添加行程と、 $\text{CO}$ シフト触媒の酸素吸蔵能を検出し酸素吸蔵能から改質ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を推定する $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比推定行程と、推定された $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比によって少なくとも改質ガス添加行程における改質ガスの添加量を制御することにある。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の特徴をなす $\text{CO}$ シフト触媒は、(2)式に示した水性ガスシフト反応によって燃料ガス中の $\text{CO}$ と $\text{H}_2\text{O}$  を $\text{H}_2$ と $\text{CO}_2$  に改質する触媒であり、OSCを有する担体に貴金属を担持した触媒が用いられる。

【0016】



(2)

OSCを有する担体としては、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{PrO}_3$ などの希土類金属酸化物、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_5$ などの遷移金属酸化物などを用いることができる。中でもOSCが特に高い $\text{CeO}_2$ が望ましく、 $\text{ZrO}_2$ で安定化された $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  固溶体を用いることが好ましい。

【0017】この $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  固溶体は、結晶中に酸素欠陥が存在しても安定性が高いため、OSCに優れている。この観点から、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  固溶体は固溶度が高いことが望ましく、比表面積が $30\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが望ましい。比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ より大きくなると、固溶度が低くなって遊離の $\text{ZrO}_2$ が存在するようになり、酸素欠陥が存在すると結晶構造が壊れやすくなるため好ましくない。また比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ より小さいと貴金属の担持効率が低下するため、OSCが低くなる。

【0018】また $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  固溶体は、モル比 $\text{Ce}/\text{Zr}$ が1/1程度でOSCが最大となるので、その近傍の組成とすることが好ましい。なおモル比 $\text{Ce}/\text{Zr}$ の下限は、3/7程度とすることが望ましい。これより $\text{CeO}_2$ 成分が少ないとOSCが低くなってしまう。

【0019】上記したOSCを有する酸化物に担持される貴金属は、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Agなどが用いられ、その担持量は0.008～4.0重量%の範囲が望ましい。

【0020】この $\text{CO}$ シフト触媒においては、そのOSCと水性ガスシフト反応活性との間にきわめて高い相関関係があり、OSCが高いほど水性ガスシフト反応活性が高いことが明らかとなった。したがってOSCが高い $\text{CO}$ シフト触媒を用いることで、改質ガス中の $\text{H}_2$ 濃度を高めることができ、希薄燃焼下での燃焼効率がよく $\text{NO}_x$ の還元活性も高い $\text{H}_2$ を多く生成することができる。

【0021】しかしOSCを有する $\text{CO}$ シフト触媒でも、経時による劣化は避けられず、劣化によって改質ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比が大きくなってしまう。そこで本発明では、 $\text{CO}$ シフト触媒のOSCと水性ガスシフト反応活性との間にきわめて高い相関関係があることを利用し、 $\text{CO}$ シフト触媒のOSCを検出することで、 $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を推定している。具体的には、用いる $\text{CO}$ シフト触媒の劣化度合いを変化させ、それぞれのOSCと $\text{CO}$ 転化率を予め測定して検量線又は関係式を作成しておく。そして現実の $\text{CO}$ シフト触媒のOSCを検出し、そのOSCに対応する $\text{CO}$ 転化率を検量線又は関係式から求めることにより、 $\text{CO}$ シフト反応により処理された改質ガス中の $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比をほぼ正確に推定することができる。

【0022】そして本発明を適用するエンジンなどの内燃機関について、 $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比を変化させて一定のトルク、回転数を得るために必要な $\text{HC}$ 量及び $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 混合ガスを予めマップデータとして収集しておけば、推定された $\text{CO}/\text{H}_2$  濃度比に応じて燃料供給量と改質ガス添加量を決定することができ、希薄燃焼を安定して行うことができるので、燃費が向上する。

【0023】改質ガスを燃料に添加した改質燃料を内燃

機関で燃焼する場合、あるいは改質ガスを排ガスに添加しその排ガスを燃料に混合した改質燃料を燃焼する場合には、推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比に応じて少なくとも改質ガスの添加量が制御される。これによって改質燃料中のH<sub>2</sub>量をほぼ一定とすることができ、安定した希薄燃焼を行うことができる。もちろん、燃料又は排ガスの供給量も同時に制御することがより好ましい。このようにすればより精度の高い制御を行うことができる。

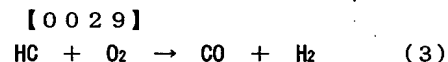
【0024】また改質ガスを排ガスに添加した改質排ガスを排ガス浄化用触媒で浄化する場合には、推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比に応じて改質ガスの添加量が制御される。これによって改質排ガスの還元雰囲気を実定化することができ、安定したNO<sub>x</sub>浄化性能が発現される。

【0025】OSC検出手段は、COシフト触媒の入りガス中の酸素濃度と出ガス中の酸素濃度を測定する測定手段とすることができる。つまり入りガス中の酸素濃度と出ガス中の酸素濃度の差から、COシフト触媒のOSCを検出することができる。そしてガス中の酸素濃度は、酸素センサを用いて正確に測定することが可能であるので、OSCも正確に検出することができる。

【0026】本発明にいう添加ガスとは、COシフト触媒に流入する入りガスをいう。この添加ガス中にO<sub>2</sub>が含まれない場合には、OSCの検出は困難となる。そこで改質ガス中に予め所定量のO<sub>2</sub>を加えておき、COシフト触媒前後でO<sub>2</sub>濃度を測定することでOSCを検出することができる。またCOシフト触媒の直前で添加ガス中にO<sub>2</sub>を添加してもよい。なおOSCの検出は、運転中に行うこともできるし、運転終了後に行ってもよい。

【0027】この水性ガスシフト反応は吸熱反応であるので、加熱によって200～300℃の温度域で行うことが望ましい。これにより反応活性が高まり、反応時間を短縮することができる。改質ガスの温度低下を防ぐことができる。反応温度が300℃より高くなると、メタネーションが促進されたり逆シフト反応が起こるため好ましくない。

【0028】COシフト触媒に供給される添加ガスとしては、少なくともCOを含むガスが用いられる。この添加ガスは、例えば(3)式によってHCを部分的に酸化する部分酸化触媒を用いることで生成することができる。



部分酸化触媒によれば、生成するH<sub>2</sub>はほとんどがO<sub>2</sub>と反応してしまうため、生成する添加ガスはほぼ100%がCOとみなしてよい。したがってCOシフト触媒には多くのCOを供給することができ、それから多くのH<sub>2</sub>を生成できるので、燃費の向上及びNO<sub>x</sub>浄化能の向上に特に効果的である。

【0030】供給されるHCとしては、燃料であるガソリンあるいは軽油、メタノールなどのアルコール、あるいは排ガスを用いることができる。

【0031】部分酸化触媒としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの一種類あるいは二種類以上を組み合わせた混合物や化合物などの多孔質酸化物担体に、Fe、Ni、Co、Rhなどが担持された触媒を用いることが望ましい。Fe、Ni、Co、Rhなどの担持量は、担体に対して0.008～20重量%が好ましい。

【0032】また添加ガスは、(1)式に示した水蒸気改質反応を行う水蒸気改質触媒によって生成することもできる。供給されるHCとしては、燃料であるガソリンあるいは軽油、メタノールなどのアルコール、あるいは排ガスを用いることができる。

【0033】この水蒸気改質触媒としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの一種類あるいは二種類以上を組み合わせた混合物や化合物などの多孔質酸化物担体に、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Agなどの貴金属を担持した触媒を用いることができる。この水蒸気改質触媒では、担体の塩基性水酸基によりH<sub>2</sub>Oが活性化され、かつ貴金属によりHCが活性化されると考えられており、水蒸気改質反応が円滑に進行する。なお、貴金属の担持量は特に制限されないが0.008～4.0重量%の範囲が好ましい。

【0034】COシフト触媒からの改質ガスは、改質ガス添加手段によって内燃機関の排ガス及び内燃機関の燃料の少なくとも一方に添加される。改質ガス添加手段としては、公知のガス添加手段を用いることができる。

【0035】内燃機関の排ガスに添加した場合には、改質ガスを含む排ガスはそのままNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒あるいはNO<sub>x</sub>選択還元型触媒に供給することができる。これにより排ガスは還元雰囲気となり、排ガス中のNO<sub>x</sub>は、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒あるいはNO<sub>x</sub>選択還元型触媒において、主として排ガス中に多く含まれるH<sub>2</sub>によって還元浄化される。

【0036】NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒としては、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの一種類あるいは二種類以上を組み合わせた混合物や化合物などの担体に、Ca、Ba、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、K、Csなどのアルカリ金属、あるいはSc、Y、Prなどの希土類元素から選ばれるNO<sub>x</sub>吸蔵材と、Pt、Rh、Pdなどの貴金属を担持した触媒などが例示され、酸素リッチ雰囲気ではNO<sub>x</sub>を吸蔵し、酸素リッチ雰囲気では吸蔵されたNO<sub>x</sub>を還元浄化するものが用いられる。なお水素選択性の高い触媒であることが特に望ましく、この意味から担持する貴金属にはPdを用いることが望ましい。

【0037】またNO<sub>x</sub>選択還元型触媒としては、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの一種類あるいは二種類以上を組み合わせた混合物や化合物などの担体にPt、Rh、Pdなどの貴金属を担持した触媒などが例示され、還元雰囲気ではNO<sub>x</sub>を還元浄化するものが用いられる。なお水素選択性の高い触媒であることが特に望ましく、この意味から担持する貴金属にはPdを用い

ることが望ましい。

【0038】また改質ガスが添加された排ガスを、再び内燃機関に戻して燃焼させることも好ましい。このようにすれば、排ガスからエネルギーが回収されるため燃費が大幅に向上する。また改質ガス中に多く含まれるH<sub>2</sub>は希薄燃焼に適しているので、希薄燃焼によって燃費をさらに低減することが可能となる。

【0039】そして改質ガスを内燃機関の燃料に添加した場合には、改質ガスを含む燃料は内燃機関で燃焼される。この場合も改質ガス中に多く含まれるH<sub>2</sub>は希薄燃焼に適しているので、希薄燃焼によって燃費をさらに低減することが可能となる。

#### 【0040】

【実施例】（実施例1）図1に本実施例の改質ガス添加制御装置のブロックダイアグラムを示す。燃料タンク1にはガソリンが貯蔵され、ガソリンは部分酸化触媒2と混合器3に供給される。

【0041】部分酸化触媒2は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にNiが0.5重量%、Coが0.5重量%及びRhが2.0重量%担持されて構成されている。この部分酸化触媒2には空気供給装置20から空気が供給され、ガソリンは部分酸化触媒2上で部分酸化されてCOとH<sub>2</sub>が生成する。しかしH<sub>2</sub>はほとんどが酸化されてH<sub>2</sub>Oとなるため、生成物はほとんどがCOとH<sub>2</sub>Oであり、その添加ガスがCOシフト触媒4に流入する。

【0042】そしてCOシフト触媒4における水性ガスシフト反応によってH<sub>2</sub>が生成し、このH<sub>2</sub>を含む改質ガスは混合器3で燃料タンク1から供給されるガソリンと混合され、燃料制御弁30からエンジン5に噴射されて燃焼される。そして燃焼排ガスはNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6で浄化され、清浄となった排ガスが排出される。

【0043】COシフト触媒4は、モル比Ce/Zrが1/1のCeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>固溶体を担体とし、この担体にPtが2.0重量%担持されて構成されている。またCOシフト触媒4は、通常の運転モードにおいて、劣化が進んでおらず高いOSCを有している場合には、COシフト触媒4から流出する改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比が0.1以下となるようにその量が決められている。

【0044】このCOシフト触媒4は、OSCとCO浄化率との関係が予め測定されている。つまりCOシフト触媒4に種々の条件で耐久試験を行い、劣化度合いが異なる複数のCOシフト触媒4を用い、それぞれOSCとCO転化率を測定した。

【0045】OSCの測定は、触媒を石英反応管に充填し、赤外線イメージ炉により300℃での測定を行った。具体的には、テストピース（φ30×50）に1%CO+N<sub>2</sub>ガス30L/分と0.4%O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>ガス30L/分を数十秒～数分（主に5分）間隔で交互に流通させ、四重極型質量分析計により触媒出ガスを分析し、各温度での2サイクル目にて、O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>ガスからCO+N<sub>2</sub>ガスへガスを切り換えた時の時間遅れから、触媒に吸蔵されていた酸素量を算出し

た。

【0046】またCO転化率は、COを1%とH<sub>2</sub>Oを4%含む残部N<sub>2</sub>からなるモデルガスを用い、入りガス温度400℃、空間速度85000hr<sup>-1</sup>の条件で出ガス中のCO濃度を測定し、次式よりCO転化率（x）を測定した。

【0047】CO転化率（x）= 100×（入りガスCO濃度－出ガスCO濃度）／入りガスCO濃度

測定されたOSCとCO転化率との関係を図2に示す。図2より、OSCとCO転化率の間には高い相関関係が存在することがわかり、OSCは1／（1－x）に比例して（x：CO転化率）増減していることがわかる。

【0048】つまり、このCOシフト触媒4がどのような劣化状態にあろうとも、OSCがわかればCO転化率を高い精度で算出することができ、COシフト触媒4からの改質ガス中に含まれるCO/H<sub>2</sub>濃度比を高い精度で推定することができる。

【0049】そこで、COシフト触媒4の上流側及び下流側には、それぞれO<sub>2</sub>センサ40、41が設けられ、COシフト触媒4に流入する添加ガスとCOシフト触媒4から流出する改質ガス中のO<sub>2</sub>濃度が検出される。

【0050】O<sub>2</sub>センサ40、41の検出値は制御装置7に入力され、制御装置7ではO<sub>2</sub>センサ40、41の検出値からCOシフト触媒4のOSCを算出する。このO<sub>2</sub>は空気供給装置20から供給される。そしてOSCの算出値から図2に基づいて水性ガスシフト反応によるCO転化率が算出され、COシフト触媒4から流出する改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比が推定される。

【0051】一方、エンジン5について、CO/H<sub>2</sub>濃度比を変化させて一定のトルク、回転数を得るために必要なHC量及び改質ガス量が、予めマップデータとして収集されている。したがって、推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比に応じて混合器3からエンジン5への燃料噴射量を決定することができる。

【0052】そして制御装置7は、COシフト触媒4から流出する改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比の推定値からマップデータを参照し、燃料制御弁30から噴射される改質燃料の量を制御する。この制御装置7は、マイクロコンピュータ、メモリ、記憶装置などを備えたデジタル回路から構成されている。

【0053】例えば初期においてはCOシフト触媒4は高い活性を示し、改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比は小さい。しかし劣化によって徐々に活性が低下すると、CO/H<sub>2</sub>濃度比は次第に大きくなる。したがって推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比が所定値を超えた場合は、制御装置7はマップデータを参照し、燃料制御弁30から噴射される改質燃料の量を制御する。これによって希薄燃焼を安定して行うことができ、燃費が向上する。

【0054】なおCOシフト触媒4の劣化は徐々に進行するので、毎回のエンジン5の運転時に1回ずつOSCを算出し、それから推定されるCO/H<sub>2</sub>濃度比のデータを何



回か集計して、その平均値で判断するようにすれば十分である。

【0055】すなわち本実施例の改質ガス添加制御装置によれば、COシフト触媒4の劣化状態に関わらずエンジン5へ供給される混合気の雰囲気を一定の燃料リーン雰囲気とすることができるので、燃費が向上する。

【0056】（実施例2）図3に本実施例の改質ガス添加制御装置のブロックダイアグラムを示す。この改質ガス添加制御装置では、エンジン5からの排ガスの一部と空気とが、混合装置42を介してCOシフト触媒4に供給されている。そしてCOシフト触媒4からの改質ガスは、混合器3で燃料タンク1から供給されるガソリンと混合されてエンジン5に噴射され、エンジン5からの排ガスが、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6で浄化されて排出される。

【0057】COシフト触媒4の上流側及び下流側には、それぞれO<sub>2</sub>センサ40, 41が設けられ、実施例1と同様にして、OSCから改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比が推定される。すると制御装置7はその推定値からCOシフト触媒4の劣化程度を推定し、推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比からマップデータを参照し、燃料制御弁30から噴射される改質燃料の量を制御する。

【0058】例えば初期においてはCOシフト触媒4は高い活性を示し、改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比は小さい。しかし劣化によって徐々に活性が低下すると、CO/H<sub>2</sub>濃度比は次第に大きくなる。したがって推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比が所定値を超えた場合は、制御装置7はマップデータを参照し、燃料制御弁30から噴射される改質燃料の量を制御する。これによって希薄燃焼を安定して行うことができ、燃費が向上する。

【0059】したがって本実施例においても、実施例1と同様に、エンジン5へ供給される混合気の雰囲気を一定の燃料リーン雰囲気とすることができるので、燃費が向上する。また排ガスからエネルギーが回収されるため、実施例1よりさらに燃費が向上する。

【0060】（実施例3）図4に本実施例の改質ガス添加制御装置のブロックダイアグラムを示す。この改質ガス添加制御装置では、燃料タンク1からガソリンの一部が部分酸化触媒2に供給されている。そして部分酸化触媒2で改質された添加ガスがCOシフト触媒4に流入し、COシフト触媒4ではCOとH<sub>2</sub>Oから水性ガスシフト反応によってH<sub>2</sub>が生成する。このH<sub>2</sub>を含む改質ガスは、制御弁43を介してエンジン5からの排ガスに混合され、排ガスは還元雰囲気となってNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6に流入する。

【0061】NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にBaとPtが担持されてなり、改質ガスが混合されない排ガスは酸素リッチ雰囲気であるため、排ガス中のNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>吸蔵

還元型触媒6に吸蔵される。そしてパルス的に改質ガスが混合されて還元雰囲気となると、吸蔵されていたNO<sub>x</sub>が改質ガス中のH<sub>2</sub>によって効率よく還元浄化され、清浄な排ガスが排出される。

【0062】COシフト触媒4の上流側及び下流側には、それぞれO<sub>2</sub>センサ40, 41が設けられ、実施例1と同様にして、OSCから改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比が推定される。すると制御装置7はその推定値からCOシフト触媒4の劣化程度を推定し、制御弁43を制御することで排ガスに添加される改質ガスを制御している。

【0063】例えば初期においてはCOシフト触媒4は高い活性を示し、改質ガス中のCO/H<sub>2</sub>濃度比は小さい。しかし劣化によって徐々に活性が低下すると、CO/H<sub>2</sub>濃度比は次第に大きくなる。したがって推定されたCO/H<sub>2</sub>濃度比が所定値を超えた場合は、制御装置7はマップを参照して改質ガスの添加量を決定し、制御弁43を制御して改質ガスの添加量を制御することでNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6に流入する排ガスの雰囲気を調整する。

【0064】すなわち本実施例の改質ガス添加制御装置によれば、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒6に流入する排ガスを間欠的に還元雰囲気とする場合に、COシフト触媒4の劣化状態に関わらず安定した還元雰囲気とすることができるので、NO<sub>x</sub>浄化性能が向上する。そして希薄燃焼条件下であってもNO<sub>x</sub>を効率よく浄化することができるので、燃費の向上とNO<sub>x</sub>の浄化とを両立させることができる。

#### 【0065】

【発明の効果】すなわち本発明の改質ガス添加制御装置及び改質ガス添加制御方法によれば、安定した希薄燃焼を行うことができるので燃費が向上するとともに、希薄燃焼条件下でのNO<sub>x</sub>浄化性能が向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の改質ガス添加制御装置を示すブロックダイアグラムである。

【図2】本発明の一実施例の改質ガス添加制御装置におけるCOシフト触媒のOSCとCO転化率との関係を示すグラフである。

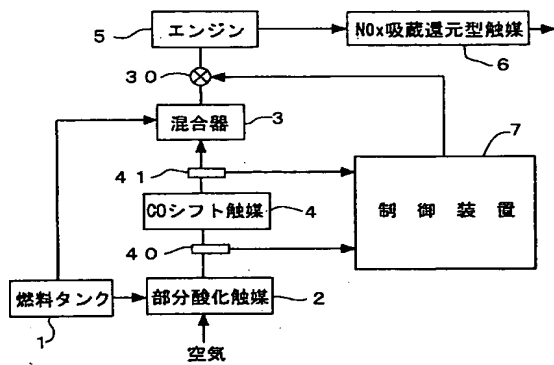
【図3】本発明の第2の実施例の改質ガス添加制御装置を示すブロックダイアグラムである。

【図4】本発明の第3の実施例の改質ガス添加制御装置を示すブロックダイアグラムである。

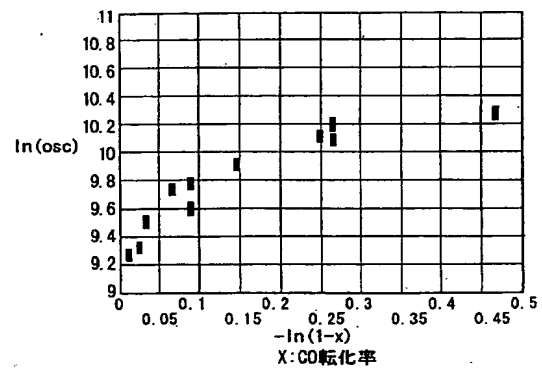
#### 【符号の説明】

1：燃料タンク	2：部分酸化触媒	3：混合器
4：COシフト触媒	5：エンジン	6：NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒
7：制御装置	30：燃料制御弁	40, 41：O <sub>2</sub> センサ

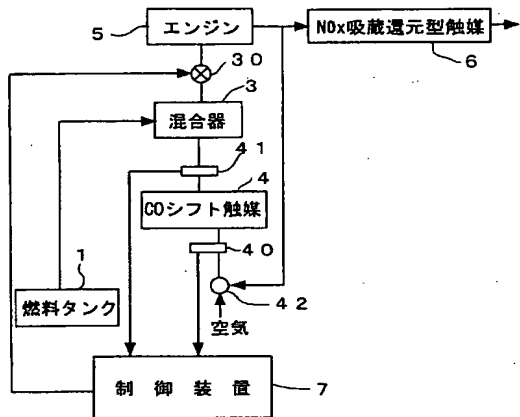
【図1】



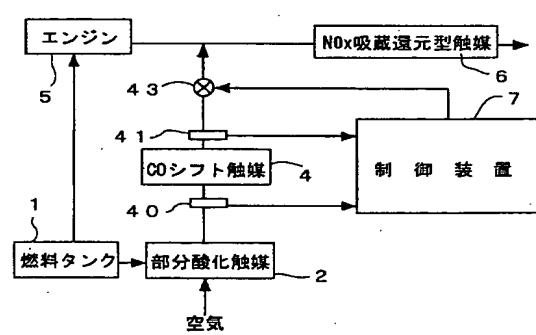
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 0 1 N 3/24

F 0 2 M 27/02

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

ターム (参考)

Z A B

1 0 2 B

1 0 2 H

(72) 発明者 横田 幸治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

F ターム (参考) 3G091 AA12 AB06 BA14 CA12 CA19

CB02 CB08 DB10 EA00 EA34

FB10 GB01X GB02Y GB03Y

GB04Y GB06W GB07W GB10X

HB03

4D048 AA06 AB02 AB07 AC01 BA03X

BA15X BA30X BA41X DA01

DA02 DA09 DA10

4G040 EA02 EA03 EA06 EA07 EB32

EB42 EB43